

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2000-322933(P2000-322933  
A)

(43)【公開日】

平成12年11月24日(2000. 11. 24)

## Public Availability

(43)【公開日】

平成12年11月24日(2000. 11. 24)

## Technical

(54)【発明の名称】

導電ペースト及びその製造法

(51)【国際特許分類第7版】

H01B 1/22

C09D 5/24

H01B 1/00

H05K 1/09

【FI】

H01B 1/22 A

C09D 5/24

H01B 1/00 C

H05K 1/09 D

【請求項の数】

6

【出願形態】

OL

【全頁数】

6

【テーマコード(参考)】

4E3514J0385G301

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 322933 (P2000 -  
322933A )

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 November 24 days (2000.11 . 24)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 November 24 days (2000.11 . 24)

(54) [Title of Invention]

**CONDUCTIVE PASTE AND ITS PRODUCTION  
METHOD**

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

H01B 1/22

C09D 5/24

H01B 1/00

H05K 1/09

[FI]

H01B 1/22 A

C09D 5/24

H01B 1/00 C

H05K 1/09 D

[Number of Claims]

6

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

6

[Theme Code (For Reference)]

4 E3514J0385G301

**【F ターム(参考)】**

4E351 BB01 BB31 DD04 DD05 DD08 DD12  
DD52 DD53 DD56 EE02 EE11 EE15 EE16  
GG06 4J038 DA041 DB001 EA011 HA066  
JA35 KA06 KA15 KA20 NA20 5G301 DA03  
DA06 DA55 DA57 DA60 DD01 DE01

**Filing****【審査請求】**

未請求

**(21)【出願番号】**

特願平11-134016

**(22)【出願日】**

平成11年5月14日(1999. 5. 14)

**Parties****Applicants****(71)【出願人】****【識別番号】**

000004455

**【氏名又は名称】**

日立化成工業株式会社

**【住所又は居所】**

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

**Inventors****(72)【発明者】****【氏名】**

菊池 純一

**【住所又は居所】**

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成  
工業株式会社山崎工場内

**(72)【発明者】****【氏名】**

山名 章三

**【住所又は居所】**

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成  
工業株式会社山崎工場内

**[F Term (For Reference)]**

4 E351 BB01 BB31 DD04 DD05 DD08 DD12 DD52 DD53  
DD56 EE02 EE11 EE15 EE16 GG06 4J038 DA041 DB001  
EA011 HA066 JA35 kA 06 kA 15 kA 20 NA20 5G301 DA03  
DA06 DA55 DA57 DA60 DD01 DE01

**[Request for Examination]**

Unrequested

**(21) [Application Number]**

Japan Patent Application Hei 11 - 134016

**(22) [Application Date]**

1999 May 14 days (1999.5 . 14)

**(71) [Applicant]****[Identification Number]**

000004455

**[Name]**

**HITACHI CHEMICAL CO. LTD. (DB 69-053-5794 )**

**[Address]**

Tokyo Prefecture Shinjuku-ku Nishishinjuku 2-1-1

**(72) [Inventor]****[Name]**

Kikuchi Junichi

**[Address]**

Inside of Ibaraki Prefecture Hitachi City Ayukawa-cho  
3-Chome 3-1 Hitachi Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5794 )  
Yamazaki Works

**(72) [Inventor]****[Name]**

Yamana Shozo

**[Address]**

Inside of Ibaraki Prefecture Hitachi City Ayukawa-cho  
3-Chome 3-1 Hitachi Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5794 )  
Yamazaki Works

## Agents

(74)【代理人】

【識別番号】

100071559

【弁理士】

【氏名又は名称】

若林 邦彦

## Abstract

(57)【要約】

【課題】

導電性、耐マイグレーション性、高温多湿下及び高温多湿下で長時間電界を印加した後の導体の抵抗変化率に優れる導電ペースト及びその製造法を提供する。

【解決手段】

カルボン酸、銅粉又は銅合金粉の一部を露出して表面が大略銀で被覆された導電粉、バインダー及び有機溶剤を含有してなる導電ペースト並びに銅粉又は銅合金粉の一部を露出して表面を大略銀で被覆した後、カルボン酸、バインダー及び有機溶剤を含む樹脂組成物を加えて混合することを特徴とする導電ペーストの製造法。

## Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルボン酸、銅粉又は銅合金粉の一部を露出して表面が大略銀で被覆された導電粉、バインダー及び有機溶剤を含有してなる導電ペースト。

【請求項 2】

カルボン酸が、導電粉 90~99.99 重量%に対して 0.01~10 重量%である請求項 1 記載の導電ペースト。

【請求項 3】

導電粉が、アスペクト比 3~20 及び長径の平均粒径 5~30  $\mu\text{m}$  の扁平状導電粉である請求項 1 又は 2 記載の導電ペースト。

【請求項 4】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100071559

[Patent Attorney]

[Name]

Wakabayashi Kunihiro

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

imparting after doing lengthy electric field, conductive paste and its production method which are superior in resistance change ratio of conductor are offered under electrical conductivity, migration resistance, heat and humidity and under heat and humidity.

[Means to Solve the Problems]

Exposing portion of carboxylic acid, copper powder or copper alloy powder, surface being the summary silver, containing conductive powder, binder and organic solvent which sheath are done, conductive paste and exposing copper powder or copper alloy powder which become, the portion it mixes surface sheath after doing, including resin composition which includes carboxylic acid, binder and organic solvent with summary silver the production method. of conductive paste which is made feature

[Claim(s)]

[Claim 1]

Exposing portion of carboxylic acid, copper powder or copper alloy powder, surface being the summary silver, containing conductive powder, binder and organic solvent which sheath are done, conductive paste. which becomes

[Claim 2]

carboxylic acid, conductive paste. which is stated in Claim 1 which is 0.01 - 10 weight% vis-a-vis conductive powder 90~99.99 weight%

[Claim 3]

conductive powder, conductive paste. which is stated in Claim 1 or 2 which is a flat conductive powder of average particle diameter 5~30  $\mu\text{m}$  of aspect ratio 3~20 and major diameter

[Claim 4]

バインダーが、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂を含み、かつその配合割合がエポキシ樹脂 5~30 重量%に対してフェノール樹脂 70~95 重量%である請求項 1、2 又は 3 記載の導電ペースト。

【請求項 5】

導電粉とバインダーの配合割合が、導電ペーストの固形分に対して導電粉が 60~90 重量%及びバインダーが 10~40 重量%である請求項 1、2、3 又は 4 記載の導電ペースト。

【請求項 6】

銅粉又は銅合金粉の一部を露出して表面を大略銀で被覆した後、カルボン酸、バインダー及び有機溶剤を含む樹脂組成物を加えて混合することを特徴とする導電ペーストの製造法。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気回路を形成するのに適する導電ペースト及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、プリント配線板、電子部品等の電気回路(配線導体)を形成する方法として、金、銀、銅、カーボン等の導電性粉末を用い、それにバインダー、有機溶剤及び必要に応じて添加剤を加えてペースト状に混合した導電ペーストを塗布又は印刷する方法が一般的に知られている。

特に高導電性が要求される分野では、金粉又は銀粉が一般に用いられている。

【0003】

上記導電性粉末のうち銀粉を用いた導電ペーストは、導電性が良好なことから印刷配線板、電子部品等の電気回路や電極として使用されているが、これらは高温多湿の雰囲気下で電界が印加されると、電気回路や電極にマイグレーションと称する銀の電析が生じ電極間又は配線間が短絡するという欠点が生じる。

binder, including epoxy resin and phenolic resin, at same time the proportion conductive paste, which is stated in Claim 1, 2 or 3 which is a phenolic resin 70~95 weight% vis-a-vis epoxy resin 5~30 weight%

[Claim 5]

proportion of conductive powder and binder, vis-a-vis solid component of conductive paste conductive powder conductive paste, which is stated in Claim 1, 2, 3 or 4 where 60 - 90 weight% and binder are 10 - 40 weight%

[Claim 6]

Exposing portion of copper powder or copper alloy powder, it mixes surface the sheath after doing, including resin composition which includes carboxylic acid, binder and organic solvent with summary silver production method. of conductive paste which is made feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention regards conductive paste and its production method which are suited in order to form electrical circuit.

[0002]

[Prior Art]

Until recently, application or is printed method which has been known conductive paste which is mixed to paste including binder, organic solvent and the according to need additive generally to that as method which forms printed circuit board, electronic part or other electrical circuit (metallization conductor), making use of gold, silver, copper, carbon or other electrically conductive powder.

Especially, with field where high electrical conductivity is required, gold powder or silver powder is used generally.

[0003]

conductive paste which uses inside silver powder of above-mentioned electrically conductive powder is used as printed circuit board, electronic part or other electrical circuit and electrode from fact that electrical conductivity is unsatisfactory, but as for these when electric field imparting is done under atmosphere of heat and humidity, electrodeposition of silver which is named the migration in electrical circuit and electrode occurs and deficiency that occurs between of electrode or between metallization does shunt.

この対策として、銅粉又は銅合金粉の一部を露出して表面が大略銀で被覆され、形状が扁平状である導電粉を使用すればマイグレーションを改善できるが、一部露出している銅の酸化のため高温多湿下での導体の抵抗値及び高温多湿下で長時間電界を印加した後の導体の抵抗値が高くなるという欠点があった。

## 【0004】

この問題を解決するために、酸化防止剤を添加するなどの方策が検討されているが初期の抵抗値も高くなってしまい十分な効果の得られるものではなかった。

また銅の酸化防止剤とバインダーの硬化剤の組み合わせが悪いと、ペースト硬化時のバインダーの固まり方が変化し、初期の抵抗値が高くなってしまふことがある。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

請求項 1 記載の発明は、導電性、耐マイグレーション性、高温多湿下及び高温多湿下で長時間電界を印加した後の導体の抵抗変化率に優れる導電ペーストを提供するものである。

請求項 2、3、4 又は 5 記載の発明は、請求項 1 記載の発明のうち、特に導電性の向上効果に優れる導電ペーストを提供するものである。

請求項 6 記載の発明は、導電性、耐マイグレーション性、高温多湿下及び高温多湿下で長時間電界を印加した後の導体の抵抗変化率に優れる導電ペーストの製造法を提供するものである。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、カルボン酸、銅粉又は銅合金粉の一部を露出して表面が大略銀で被覆された導電粉、バインダー及び有機溶剤を含有してなる導電ペーストに関する。

また、本発明は、カルボン酸が、導電粉 90~99.99 重量%に対して 0.01~10 重量%含有してなる前記の導電ペーストに関する。

また、本発明は、導電粉が、アスペクト比 3~20

As this countermeasure, copper powder or exposing portion of copper alloy powder, the surface being summary silver, sheath it is done and if it uses the conductive powder where shape is flat, you can improve migration, but Part because of oxidation of copper which has been exposed therewas a deficiency that imparting after doing lengthy electric field, resistance of the conductor becomes high resistance of conductor under heat and humidity and under heat and humidity.

## 【0004】

or other measure which adds antioxidant in order to solve this problem, isexamined, but also resistance of initial stage becomes high and it was notsomething where sufficient effect is acquired.

In addition when antioxidant of copper and combination of curing agent of binder are bad, binder at time of paste hardening aggregate changes, resistance of initial stage becomes high, is.

## 【0005】

## 【Problems to be Solved by the Invention】

Invention which is stated in Claim 1 imparting after doing the lengthy electric field, is something which offers conductive paste which in resistance change ratio of the conductor is superior under electrical conductivity、 migration resistance、 heat and humidity and under heat and humidity.

Invention which is stated in Claim 2、3、4 or 5 among inventions whichare stated in Claim 1, offers conductive paste which is superior in the improved effect of especially electrical conductivity something which is.

Invention which is stated in Claim 6 imparting after doing the lengthy electric field, is something which offers production method of conductive paste which in the resistance change ratio of conductor is superior under electrical conductivity、 migration resistance、 heat and humidity and under heat and humidity.

## 【0006】

## 【Means to Solve the Problems】

this invention, exposing portion of carboxylic acid、 copper powder or copper alloy powder, surface being summary silver, containing conductive powder、 binder and organic solvent which the sheath are done, regards conductive paste which becomes.

In addition, this invention, carboxylic acid, 0.01 - 10 weight% containingvis-a-vis conductive powder 90~99.99 weight%, regards aforementioned conductive paste which becomes.

In addition, as for this invention, conductive powder, regards

及び長径の平均粒径 5~30  $\mu\text{m}$  の扁平状導電粉である前記の導電ペーストに関する。

また、本発明は、バインダーが、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂を含み、かつその配合割合がエポキシ樹脂 5~30 重量%及びフェノール樹脂 70~95 重量%である前記の導電ペーストに関する。

#### 【0007】

また、本発明は、導電粉とバインダーの配合割合が、導電ペーストの固形分に対して導電粉が 60~90 重量%及びバインダーが 10~40 重量%である前記の導電ペーストに関する。

さらに、本発明は、銅粉又は銅合金粉の一部を露出して表面を大略銀で被覆した後、カルボン酸、バインダー及び有機溶剤を含む樹脂組成物を加えて混合することを特徴とする導電ペーストの製造法に関する。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

カルボン酸としては、銅又は銅合金との結合及び硬化剤としての動きから、末端に-COOH 基が 1 個あるものよりも 2 個あるものを用いることが好ましい。

また、フェノール樹脂の硬化剤としての動きも必要のため、酸としても働く炭素数が少ないものを用いることが好ましい。

その代表的なものとしては、ギ酸、シュウ酸、アジピン酸、酪酸、安息香酸、アントラセンカルボン酸等が挙げられるが、末端に-COOH 基が 2 個あるシュウ酸、アジピン酸等が好ましい。

カルボン酸の添加量は、銅の酸化防止、抵抗値、信頼性試験後の抵抗変化率等の点から導電粉 90~99.99 重量%に対して 0.01~10 重量%の範囲であることが好ましく、導電粉 95~99.95 重量%に対して 0.05~5 重量%の範囲であることがさらに好ましい。

#### 【0009】

カルボン酸を添加した導電ペーストを用いて電気回路を形成すると、表面に銅又は銅合金が露出しても良好な導電性が得られ、また高温多湿下及び高温多湿下で長時間電界を印加した後も良好な導体の抵抗変化率が得られる。

forementioned conductive paste which is a flat conductive powder of average particle diameter 5~30  $\mu\text{m}$  of aspect ratio 3~20 and the major diameter.

In addition, this invention, binder, including epoxy resin and phenolic resin, regards aforementioned conductive paste where at same time proportion is epoxy resin 5~30 weight% and phenolic resin 70~95 weight%.

#### 【0007】

In addition, as for this invention, proportion of conductive powder and binder, conductive powder regards aforementioned conductive paste where 60 - 90 weight% and the binder are 10 - 40 weight% vis-a-vis solid component of conductive paste.

Furthermore, exposing portion of copper powder or copper alloy powder, it mixes this invention, it regards production method of conductive paste which is made feature surface sheath after doing, including resin composition which includes carboxylic acid, binder and organic solvent with summary silver.

#### 【0008】

##### [Embodiment of the Invention]

As carboxylic acid, 2 those which are used from movement as connection and curing agent with copper or copper alloy, -COOH group 1 in comparison with those which are in terminal it is desirable.

In addition, because also movement as curing agent of phenolic resin is necessary, as acid those where carbon number which works is little are used, it is desirable.

Making representative ones, you can list formic acid, oxalic acid, adipic acid, butanoic acid, benzoic acid, anthracene carboxylic acid etc, but -COOH group 2 the oxalic acid, adipic acid etc which is is desirable in terminal.

addition quantity of carboxylic acid is range of 0.01 - 10 weight% from resistance change ratio or other point after oxidation prevention, resistance, reliability test of copper vis-a-vis conductive powder 90~99.99 weight%, it is desirable, it is a range of 0.05 - 5 weight% vis-a-vis the conductive powder 95~99.95 weight%, furthermore it is desirable.

#### 【0009】

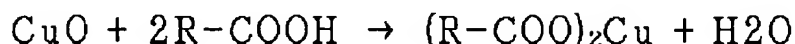
When electrical circuit is formed making use of conductive paste which adds carboxylic acid, copper or copper alloy exposing in surface, satisfactory electrical conductivity is acquired, in addition imparting after doing lengthy electric field even, the resistance change ratio of satisfactory conductor is acquired under heat and humidity and under heat

これは以下の作用により良好な電気回路が形成されるものと考えられる。

カルボン酸(R-COOH)は導電粉表面に露出し酸化した銅(CuO)と次式により反応する。

【0010】

【化 1】



【0011】

そして併存するバインダーにより大気と遮断されているペースト中で上記反応が起こるため、銅の酸化物は除去され良好な導電性が得られ、電気回路を形成後の高温多湿下での試験においても良好な導電性が得られるものと考えられる。

【0012】

銅の酸化防止剤とバインダーの硬化剤の組み合わせが悪いと、ペースト硬化時のバインダーの固まり方が変化する初期の抵抗値が高くなってしまふことがある。

しかし、カルボン酸はフェノール樹脂の硬化剤として働き、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂の硬化剤として働くため、適量添加することで他の酸化防止剤及びバインダーの硬化剤を必要としない。

【0013】

銅粉又は銅合金粉は、アトマイズ法で作製された粉体を用いることが好ましく、その粒径は小さいほど好ましく、例えば平均粒径が 1~20 μm、好ましくは 1~10 μm の粉体を用いれば、表面に銀を被覆した後、扁平状に加工しても導電粉中に均一に分散させ易いので好ましい。

【0014】

銅粉又は銅合金粉の表面に銀を被覆するには、置換めっき、電気めっき、無電解めっき等の方法があり、銅粉又は銅合金粉と銀の付着力が高いこと及びランニングコストが安価であることから、置換めっき法で被覆することが好ましい。

銅粉又は銅合金粉の表面への銀の被覆量は、耐マイグレーション性、コスト、導電性向上等の

and humidity.

This is thought thing where satisfactory electrical circuit is formed by action below.

It exposes carboxylic acid (R-COOH) in conductive powder surface and it reacts copper which the oxidation is done (CuO) with with next formula.

【0010】

[Chemical Formula 1]

【0011】

Because atmosphere and above-mentioned reaction happens in paste which shielding is done and with binder which coexists, oxide of copper is removed and satisfactory electrical conductivity is acquired, it is thought thing where satisfactory electrical conductivity is acquired electrical circuit under heat and humidity after forming at time of testing.

【0012】

When antioxidant of copper and combination of curing agent of binder are bad, binder at time of paste hardening aggregate changes and resistance of initial stage becomes high, is.

But, carboxylic acid works other antioxidant or curing agent of binder by the fact that it adds as curing agent of phenolic resin, in order to work as the curing agent of phenolic resin or epoxy resin, suitable amount does not need.

【0013】

copper powder or copper alloy powder, powder which is produced with atomization method is used, because it is desirable, particle diameter when it is small, is undesirable, if for example average particle diameter uses powder of 1 - 20 μm, preferably 1~10 μm, in surface sheath after doing silver, processing in flat, dispersing to uniform in conductive powder, is easy, it is desirable.

【0014】

sheath to do silver in surface of copper powder or copper alloy powder, there is a displacement plating, electroplating, electroless plating or other method, from fact that thing and running cost where the adhesion force of copper powder or copper alloy powder and silver is high are inexpensive, sheath it does with substitute plating method, it is desirable.

As for coating amount of silver to surface of copper powder or copper alloy powder, range of 5 - 25 weight% is desirable

点から銅粉又は銅合金粉に対して 5~25 重量%の範囲が好ましく、10~23 重量%の範囲がさらに好ましい。

【0015】

本発明に用いられる導電粉とは、上記の銅粉又は銅合金粉の一部を露出して表面が大略銀で被覆されている銀被覆銅粉又は銀被覆銅合金粉のことであり、もし銅粉又は銅合金粉の一部を露出させないで全面に銀を被覆したものをを用いるとマイグレーションが生じ本発明の目的を達成することができない。

銅粉又は銅合金粉の露出面積は、良好な導電性を得る点から 10~50%の範囲が好ましく、20~45%の範囲がさらに好ましい。

なお、上記の銅合金粉としては、銅とスズ、銅と亜鉛等との合金を用いることが好ましい。

【0016】

導電粉は接触点が少ないため抵抗が高くなり易い。

導電粒子同士の接触面積を大きくして高導電性を得るため、導電粉に衝撃を与え粒子の形状を扁平状に変形することが好ましい。

本発明における扁平状導電粉としては、形状としてほぼ平坦で微細な小片からなる導電粉で、例えばりん片状導電粉がある。

扁平状導電粉としては、アスペクト比が 3~20 及び長径の平均粒径が 5~30  $\mu\text{m}$  の導電粉を用いることが好ましく、アスペクト比が 5~15 及び長径の平均粒径が 5~20  $\mu\text{m}$  の導電粉を用いることが好ましい。

【0017】

アスペクト比が 3 未満及び長径の平均粒径が 5  $\mu\text{m}$  未満の導電粉は、導電粒子同士の接触面積が十分に得られず導電性が低下する傾向がある。

またアスペクト比が 20 を越え及び長径の平均粒径が 30  $\mu\text{m}$  を越える導電粉は、印刷性を損ねる傾向がある。

なお、上記でいう平均粒径は、レーザー散乱型粒度分布測定装置により測定することができる。

migration resistance, cost, from electrical conductivity improvement or other point vis-a-vis copper powder or copper alloy powder, range of 10- 23 wt% furthermore is desirable.

[0015]

conductive powder which is used for this invention, exposing above-mentioned copper powder or portion of copper alloy powder, surface being summary silver, sheath with thing of silver sheath copper powder or silver sheath copper alloy powder which is done, Without exposing portion of copper powder or copper alloy powder, when it uses those which sheath it does silver for entire surface, migration occurs and achieves objective of this invention is not possible .

As for exposed surface area of copper powder or copper alloy powder, 10 - 50% ranges are desirable from point which obtains satisfactory electrical conductivity, 20 -45% ranges furthermore are desirable.

Furthermore, of copper and alloy of tin, copper and zinc etc is used as above-mentioned copper alloy powder, it is desirable .

[0016]

As for conductive powder because contact point is little, resistance is easy to become high.

Enlarging contact area of conductive particle, in order to obtain high electrical conductivity, it gives impact to conductive powder and deforms shape of particle in the flat it is desirable.

As flat conductive powder in this invention, with conductive powder which almost consists of the microscopic small piece with flat as shape, there is a for example flake conductive powder.

As flat conductive powder, aspect ratio average particle diameter of 3 - 20 and major diameter uses the conductive powder of 5 - 30;  $\mu\text{m}$ , it is desirable , aspect ratio average particle diameter of 5 - 15 and major diameter uses conductive powder of 5 - 20;  $\mu\text{m}$ , it is desirable .

[0017]

aspect ratio under 3 or average particle diameter of major diameter as for conductive powder under 5;  $\mu\text{m}$ , contact area of conductive particle is not acquired by fully and there is a tendency where electrical conductivity decreases.

In addition aspect ratio 20 as for conductive powder where average particle diameter of the exceeding and major diameter exceeds 30;  $\mu\text{m}$ , is a tendency which impairs printing.

Furthermore, it can measure average particle diameter as it is called in description above, due to laser scattering type particle size distribution measurement device.



本発明においては、前記装置としてマスターサイザー(マルバン社製)を用いて測定した。

【0018】

本発明におけるアスペクト比とは、導電粉の粒子の長径と短径の比率(長径/短径)をいう。

本発明においては、粘度の低い硬化性樹脂中に導電粉の粒子をよく混合し、静置して粒子を沈降させると共にそのまま樹脂を硬化させ、得られた硬化物を垂直方向に切断し、その切断面に現れる粒子の形状を電子顕微鏡で拡大して観察し、少なくとも100の粒子について一つ一つの粒子の長径/短径を求め、それらの平均値をもってアスペクト比とする。

【0019】

ここで、短径とは、前記切断面に現れる粒子について、その粒子の外側に接する二つの平行線の組み合わせを粒子を挟むように選択し、それらの組み合わせのうち最短間隔になる二つの平行線の距離である。

一方、長径とは、前記短径を決する平行線に直角方向の二つの平行線であって、粒子の外側に接する二つの平行線の組み合わせのうち、最長間隔になる二つの平行線の距離である。

これらの四つの線で形成される長方形は、粒子がちょうどその中に納まる大きさとなる。

なお、本発明において行った具体的方法については後述する。

【0020】

バインダーとしては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の有機質の接着剤成分、さらに必要に応じて飽和ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂等が用いられる。

エポキシ樹脂及びフェノール樹脂の配合割合は、エポキシ樹脂が 5~30 重量%及びフェノール樹脂が 70~95 重量%の範囲が好ましく、エポキシ樹脂が 10~25 重量%及びフェノール樹脂が 75~90 重量%の範囲がさらに好ましい。

エポキシ樹脂が 5 重量%未満の場合、ペーストと銅箔の接着力が低下する傾向があり、エポキシ樹脂が 30 重量%を越える場合、導電性が低下する傾向がある。

なお、必要に応じて用いられる飽和ポリエステル

Regarding to this invention, as aforementioned device it measured making use of Mastersizer (7 jpl1 van supplied ).

[0018]

aspect ratio in this invention is major diameter of particle of conductive powder and the ratio (major diameter/short diameter ) of short diameter.

Regarding to this invention, as it mixes particle of conductive powder well in the curable resin where viscosity is low standing does and settling does the particle hardening resin that way, it cuts off cured product which it acquires in perpendicular direction, expanding shape of particle which appears in cross-section with electron microscope, it observes, At least it seeks major diameter/short diameter of particle of one-by-one concerning the particle of 100, it makes aspect ratio with those mean.

[0019]

It is a distance of parallel line of two which here, short diameter, in order to put between particle, selects combination of parallel line of two which touches to outside of particle, concerning the particle which appears in aforementioned cross-section, becomes inside shortest spacing of those combinations.

On one hand, major diameter with parallel line of two of right angle direction, among combinations of parallel line of two which touches to outside of particle, is distance of parallel line of two which becomes the longest spacing in parallel line which decides aforementioned short diameter.

rectangle which is formed with these four lines becomes size where particle is settled among those exactly.

Furthermore, regarding to this invention, concerning concrete method which it did it mentions later.

[0020]

As binder, adhesive component, of epoxy resin, phenolic resin or other organic furthermore it can use according to need saturated polyester resin and phenoxy resin etc.

As for proportion of epoxy resin and phenolic resin, epoxy resin 5 - 30 weight% and phenolic resin range of 70 - 95 weight% are desirable, epoxy resin 10 - 25 weight% and phenolic resin range of 75 - 90 weight% furthermore are desirable.

When epoxy resin is under 5 weight%, there is a tendency where adhesion strength of paste and copper foil decreases, when epoxy resin exceeds 30 weight%, there is a tendency where electrical conductivity decreases.

Furthermore, according to need as for saturated polyester

ル樹脂、フェノキシ樹脂等は、バインダー中に15重量%以下含有することが好ましい。

【0021】

導電粉とバインダーの配合割合は、導電粉が60~90重量%及びバインダーが10~40重量%の範囲が好ましく、導電粉が75~90重量%及びバインダーが10~25重量%の範囲がさらに好ましい。

導電粉が60重量%未満の場合、導電性が低下する傾向があり、導電粉が90重量%を越える場合、ペーストと銅箔の接着力が低下する傾向がある。

【0022】

導電ペースト中に含まれる有機溶剤としては、テルピネオール、ベンジルアルコール、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ブチルセロソルブ等が用いられる。

さらに導電ペーストは、上記の材料以外に必要なに応じて消泡剤、脱泡剤等を添加して均一に混合して得られる。

消泡剤、脱泡剤等は必要に応じて添加されるが、もし添加する場合はその含有量は、消泡剤、脱泡剤等は導電粉100重量部に対して0.005~10重量部の範囲であることが好ましい。

【0023】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明する。

実施例1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製、商品名エピコート834)20重量部及びレゾール型フェノール樹脂(群栄化学(株)製、商品名レチトップPL-2211NV60)の溶剤を除去し固形化したもの80重量部をベンジルアルコール(関東化学(株)製、特級)50重量部に予め加熱溶解させ、次いで室温に冷却した後、シュウ酸(関東化学(株)製、特級)5重量部を加えて均一に混合して樹脂組成物とした。

【0024】

次にアトマイズ法で作製した平均粒径が $5.2\mu\text{m}$ の球状銅粉(日本アトマイズ加工(株)製、商品名SF-Cu)を希塩酸及び純水で洗浄した後、水1リットルあたりAgCN(和光純薬(株)製、試薬)を

resin and phenoxy resin etc which are used, 15 weight % or less contains in binder is desirable.

[0021]

As for proportion of conductive powder and binder, conductive powder 60 - 90 weight% and binder range of 10 - 40 weight% are desirable, conductive powder 75 - 90 weight% and binder range of 10 - 25 weight% furthermore are desirable.

When conductive powder is under 60 weight%, there is a tendency where electrical conductivity decreases, when conductive powder exceeds 90 weight%, there is a tendency where the adhesion strength of paste and copper foil decreases.

[0022]

It can use terpineol, benzyl alcohol, ethyl carbitol, ethyl carbitol acetate, butyl cellosolve etc as organic solvent which is included in conductive paste.

Furthermore conductive paste is acquired, adding according to need foam inhibitor, defoaming agent etc other than the above-mentioned material, mixing to uniform.

foam inhibitor, defoaming agent etc is added according to need, but if it adds content is range of 0.005 - 10 parts by weight as for foam inhibitor, defoaming agent etc vis-a-vis conductive powder 100 parts by weight, it is desirable.

[0023]

[Working Example(s)]

Below, this invention is explained with Working Example.

Working Example 1

bisphenol A type epoxy resin (Yuka Shell Epoxy K.K. (DB 69-068-8882) make, tradename Epikote 834) removing solvent of 20 parts by weight and resol type phenolic resin (Gun Ei Chemical Industry Co. Ltd. (DN 69-056-9454) make, tradename Resitop PL-2211NV60) and the benzyl alcohol (Kanto Chemical Co. Inc. (DB 69-074-3802) make, special grade) hot dissolution designating thing 80 parts by weight which solidifying is done beforehand as 50 parts by weight, after cooling next in room temperature, mixing to uniform oxalic acid (Kanto Chemical Co. Inc. (DB 69-074-3802) make, special grade) including 5 parts by weight it made resin composition.

[0024]

In order average particle diameter which is produced next with atomization method spherical shape copper powder (Nippon Atomise Kako K.K. (DB 69-246-4027) Ltd. make, tradename SF-Cu) of  $5.2\mu\text{m}$  after washing with dilute

80g 及び NaCN(和光純薬(株)製、試薬)を 75g 含むめっき溶液で球状銅粉に対して銀の量が 18 重量%になるように置換めっきを行い、水洗、乾燥して銀めっき銅粉を得た。

## 【0025】

この後、2 リットルのボールミル容器内に上記で得た銀めっき銅粉 400g 及び直径が 5mm のジルコニアボール 3kg を投入し、30 分間回転させて形状を変形させ、アスペクト比が平均 6 及び長径の平均粒径が  $7.5\mu\text{m}$  のりん片状銀めっき銅粉を得た。

得られた銀めっき銅粉の粒子を 10 個取り出し、走査型オージェ電子分光分析装置で定量分析して銅粉の露出面積について調べたところ 10~50%の範囲で平均が 40%であった。

また銅粉の表面への銀の被覆量は、銅粉に対して 18 重量%であった。

## 【0026】

次いで上記で得た樹脂組成物 155g に上記のりん片状銀めっき銅粉 400g を加えて攪拌らいかい機及び三本ロールで均一に混合分散して導電ペーストを得た。

さらにこの混合分散した導電ペーストにジエチレングリコールモノエチルエーテル(関東化学(株)製、特級)100g を加えて攪拌らいかい機で均一に混合分散して印刷用導電ペーストを得た。

## 【0027】

なおシュウ酸の配合割合は、導電粉に対して 1.3 重量%であり、バインダーにおけるエポキシ樹脂とフェノール樹脂の配合割合は、エポキシ樹脂 20 重量%及びフェノール樹脂 80 重量%であり、導電ペーストにおける導電粉とバインダーの配合割合は、導電粉 80 重量%及びバインダー 20 重量%であった。

## 【0028】

次に上記で得た導電ペーストを用いて、厚さが 1.6mm で直径が 0.5mm のスルーホールを形成した紙フェノール銅張り積層板(日立化成工業(株)製、商品名 MCL-437F)の銅箔をエッチングして除去した後、図 1 に示すようにスルーホール

hydrochloric acid and pure water, per liter of water Ag CN (Wako Pure Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-8875 ) make, reagent ) with plating solution which 80 g and NaCN (Wako Pure Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-8875 ) make, reagent ) 75 g is included for quantity of silver 18 weight% ago vis-a-vis spherical shape copper powder, it did displacement plating, water wash、dried and acquired silver plated copper powder.

## 【0025】

silver plated copper powder 400g and diameter which after this and into ball mill canister of 2 liter are acquired at description above throwing zirconia ball 3 kg of 5 mm, 30 min turning and deforming shape, aspect ratio average particle diameter of average 6 and major diameter acquired flake silver plated copper powder of  $7.5\mu\text{m}$ .

quantitative analysis doing particle of silver plated copper powder which it acquires with 10 removal, and scanning Auger electron spectrum analyzer when you inspected concerning exposed surface area of the copper powder average was 40% in 10 - 50% ranges.

In addition coating amount of silver to surface of copper powder was 18 weight% vis-a-vis copper powder.

## 【0026】

Next in resin composition 155g which is acquired at description above with the stirred agate mill and triple roll blending doing in uniform including the above-mentioned flake silver plated copper powder 400g, it acquired conductive paste.

Furthermore in conductive paste which this blending is done with stirred agate mill the blending doing in uniform diethylene glycol monoethyl ether (Kanto Chemical Co. Inc. (DB 69-074-3802 ) make, special grade ) including 100 g, it acquired conductive paste for printing.

## 【0027】

Furthermore as for proportion of oxalic acid, vis-a-vis conductive powder with 1.3 wt% , as for proportion of epoxy resin and phenolic resin in binder, with epoxy resin 20 weight% and phenolic resin 80 weight% , proportion of conductive powder and binder in conductive paste was conductive powder 80 weight% and binder 20 weight%.

## 【0028】

thickness being 1.6 mm making use of conductive paste which is acquired next at description above, etching doing copper foil of paper phenol copper-clad laminated board (Hitachi Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5794 ) make, tradename MCL-437F ) where diameter formed through hole

1 内に導電ペーストを充填すると共にスルーホール 1 間を印刷して接続したものを大気中で 60 deg C 1 時間さらに 160 deg C 40 分間の条件で加熱処理して配線板を得た。

なお図 1 において 2 は紙フェノール銅張り積層板である。

【0029】

得られた配線板の特性を評価した結果、スルーホールの 1 穴あたりの抵抗値は 33.6 mΩ/穴であり、隣り合うスルーホール間の絶縁抵抗は 1010 Ω 以上であった。

また該配線板の湿中負荷試験及び恒温恒湿試験を実施した結果、湿中負荷試験のスルーホール間の絶縁抵抗は 108 Ω 以上、湿中負荷試験の抵抗変化率は+19.2%であり、恒温恒湿試験の抵抗変化率は+16.5%であった。

なお、湿中負荷試験は 40 deg C 95%RH 中、隣あうライン間に 50V の電圧を印加して 2000 時間保持、恒温恒湿試験は 60 deg C 95%RH 中で 2000 時間行った。

【0030】

なお、本実施例におけるアスペクト比の具体的測定法を以下に示す。

低粘度のエポキシ樹脂(ビューラー社製)の主剤(No.20-8130)8g と硬化剤(No.20-8132)2g を混合し、ここへ導電粉 2g を混合して良く分散させ、そのまま 30 deg C で真空脱泡した後、6~8 時間 30 deg C で静置して粒子を沈降させ硬化させた。

その後、得られた硬化物を垂直方向に切断し、切断面に電子顕微鏡で 2000 倍に拡大して切断面に現れた 100 個の粒子について長径/短径を求め、それらの平均値をもって、アスペクト比とした。

【0031】

#### 実施例 2

実施例 1 で用いたエポキシ樹脂 20 重量部及びフェノール樹脂の溶剤を除去し固形化したもの 80 重量部をベンジルアルコール 50 重量部に予め加温溶解させ、次いで室温に冷却した後、ギ酸(関東化学(株)製、特級)8 重量部を加えて均一に混合して樹脂組成物とした。

of 0.5 mm, after removing, As shown in Figure 1, as conductive paste it is filled inside through hole 1, printing between through hole 1, in atmosphere 60 deg C 1 hour furthermore the heat treatment doing those which you connect with condition of 160 deg C 40 min, itacquired wiring board.

Furthermore 2 is paper phenol copper-clad laminated board in Figure 1.

[0029]

As for result which characteristic of wiring board which it acquires the evaluation is done, as for resistance per 1 hole of through hole with 33.6 m:oa /hole , as for insulating resistance between through hole which is adjacentthey were 1010:oa or greater.

In addition as for insulating resistance between through hole of moist load test of the said wiring board and result and moist load test which execute constant temperature constant humidity test as for the resistance change ratio of 108:oa or greater, moist load test with + 19.2%, as for resistance change ratio of constant temperature constant humidity test itwas + 16.5%.

Furthermore, moist load test in 40 deg C 95%RH, next door imparting doing the voltage of 50 V between line which meets, 2,000 hour did 2,000 hour retention and constant temperature constant humidity test in 60 deg C 95%RH.

[0030]

Furthermore, concrete measurement method of aspect ratio in this working example is shownbelow.

primary agent of epoxy resin (Beuhler supplied ) of low viscosity (No.20-8130 ) 8 g and curing agent (No.20-8132 )mixing 2 g, mixing conductive powder 2g dispersing well to here, after the vacuum defoaming doing that way with 30 deg C, standing doing with 6 - 8 -hour 30 deg C settling doing particle, it hardened.

After that, it cut off cured product which is acquired in perpendicular direction, in cross-section expanded to 2000 times with electron microscope and it sought the major diameter/short diameter concerning 100 particle which appear in cross-section, it made the aspect ratio with those mean.

[0031]

#### Working Example 2

Removing solvent of epoxy resin 20 parts by weight and phenolic resin which are used with the Working Example 1 and hot dissolution designating thing 80 parts by weight which solidifying isdone beforehand as benzyl alcohol 50 parts by weight, after cooling next in room temperature, mixingto uniform formic acid (Kanto Chemical Co. Inc. (DB 69-074-3802 ) make, special grade ) including 8 parts by

この樹脂組成物 158g に実施例 1 で得たりん片状銀めつき銅粉 400g を加え、以下実施例 1 と同様の工程を経て印刷用導電ペーストを得た。

【0032】

なおギ酸の配合割合は、導電粉に対して 2.0 重量%であり、バインダーにおけるエポキシ樹脂とフェノール樹脂の配合割合は、エポキシ樹脂 20 重量%及びフェノール樹脂 80 重量%であり、導電ペーストにおける導電粉とバインダーの配合割合は、導電粉 80 重量%及びバインダー 20 重量%であった。

【0033】

次に実施例 1 と同様の工程を経て配線板を作製し、その特性を評価した。

その結果、得られた配線板のスルーホール 1 穴あたりの抵抗値は 34.8 mΩ/穴であった。

また該配線板の湿中負荷試験及び恒温恒湿試験を実施した結果、湿中負荷試験のスルーホール間の絶縁抵抗は 108 Ω 以上、湿中負荷試験の抵抗変化率は+22.8%であり、恒温恒湿試験の抵抗変化率は+22.8%であった。

【0034】

比較例 1

実施例 1 で用いたエポキシ樹脂 20 重量部及びフェノール樹脂の溶剤を除去し固化したもの 80 重量部をベンジルアルコール 50 重量部に予め加温溶解させ、次いで室温に冷却して樹脂組成物とした。

この樹脂組成物 150g と実施例 1 で得たりん片状銀めつき銅粉 400g を加え、以下実施例 1 と同様の工程を経て印刷用導電ペーストを得た。

【0035】

なお、バインダーにおけるエポキシ樹脂とフェノール樹脂の配合割合は、エポキシ樹脂 20 重量%及びフェノール樹脂 80 重量%であり、導電ペーストにおける導電粉とバインダーの配合割合は、導電粉 80 重量%及びバインダー 20 重量%であった。

weight it made resin composition. TRANSLATION  
STALLED

Passing by step which is similar to following Working Example 1, including flake silver plated copper powder 400g which in this resin composition 158g is acquired with Working Example 1, itacquired conductive paste for printing.

[0032]

Furthermore as for proportion of formic acid, vis-a-vis conductive powder with 2.0 weight%, as for proportion of epoxy resin and phenolic resin in binder, with epoxy resin 20 weight% and phenolic resin 80 weight%, proportion of conductive powder and binder in conductive paste was conductive powder 80 weight% and binder 20 weight%.

[0033]

Passing by step which is next similar to Working Example 1, it produced wiring board, evaluation did characteristic.

As a result, resistance per 1 hole of through hole of wiring board which isacquired was 34.8 m:oa /hole.

In addition as for insulating resistance between through hole of moist load test of the said wiring board and result and moist load test which execute constant temperature constant humidity test as for the resistance change ratio of 108:oa or greater, moist load test with + 22.8%, as for resistance change ratio of constant temperature constant humidity test itwas + 22.8%.

[0034]

Comparative Example 1

Removing solvent of epoxy resin 20 parts by weight and phenolic resin which are used with the Working Example 1 and hot dissolution designating thing 80 parts by weight which solidifying isdone beforehand as benzyl alcohol 50 parts by weight, cooling next in room temperature it made the resin composition.

Passing by step which is similar to following Working Example 1, including this resin composition 150g and flake silver plated copper powder 400g which is acquired with Working Example 1, it acquired conductive paste for printing.

[0035]

Furthermore, as for proportion of epoxy resin and phenolic resin in binder, with epoxy resin 20 weight% and phenolic resin 80 weight%, proportion of conductive powder and binder in conductive paste was conductive powder 80 weight% and binder 20 weight%.

## 【0036】

次に実施例 1 と同様の工程を経て配線板を作製し、その特性を評価した結果、配線板のスルーホール 1 穴あたりの抵抗値は  $45.2\text{ m}\Omega/\text{穴}$  であった。

また該配線板の湿中負荷試験及び恒温恒湿試験を実施した結果、湿中負荷試験のスルーホール間の絶縁抵抗は  $108\Omega$  以上、湿中負荷試験の抵抗変化率は  $+219.8\%$  であり、恒温恒湿試験の抵抗変化率は  $+191.2\%$  と高い値であった。

## 【0037】

## 比較例 2

実施例 1 で用いたエポキシ樹脂 20 重量部及びフェノール樹脂の溶剤を除去し固形化したもの 80 重量部をベンジルアルコール 50 重量部に予め加熱溶解させ、次いで室温に冷却した後、p-トルエンスルホン酸(関東化学(株)製、特級)5 重量部を加えて均一に混合して樹脂組成物とした。

この樹脂組成物 155g と実施例 1 で得たりん片状銀めつき銅粉 400g を加え、以下実施例 1 と同様の工程を経て印刷用導電ペーストを得た。

## 【0038】

なお、p-トルエンスルホン酸の配合割合は、導電粉に対して 1.3 重量%であり、バインダーにおけるエポキシ樹脂とフェノール樹脂の配合割合は、エポキシ樹脂 20 重量%及びフェノール樹脂 80 重量%であり、導電ペーストにおける導電粉とバインダーの配合割合は、導電粉 80 重量%及びバインダー 20 重量%であった。

## 【0039】

次に実施例 1 と同様の工程を経て配線板を作製し、その特性を評価した結果、スルーホール 1 穴あたりの抵抗値は  $336.7\text{ m}\Omega/\text{穴}$  と大きく、しかもバラツキ易く安定した特性が得られなかった。

このため、配線板の湿中負荷試験及び恒温恒湿試験は行わなかった。

## 【0040】

## 【発明の効果】

請求項 1 記載の導電ペーストは、導電性、耐マイグレーション性、高温多湿下及び高温多湿下

## 【0036】

Passing by step which is next similar to Working Example 1, it produced wiring board, as for result which characteristic evaluation is done, as for resistance per 1 hole of through hole of wiring board they were  $45.2\text{ m}\Omega/\text{hole}$ .

In addition as for insulating resistance between through hole of moist load test of the said wiring board and result and moist load test which execute constant temperature constant humidity test as for the resistance change ratio of 108: or greater, moist load test with  $+219.8\%$ , as for resistance change ratio of constant temperature constant humidity test  $+191.2\%$  it was a high value.

## 【0037】

## Comparative Example 2

Removing solvent of epoxy resin 20 parts by weight and phenolic resin which are used with the Working Example 1 and hot dissolution designating thing 80 parts by weight which solidifying is done beforehand as benzyl alcohol 50 parts by weight, after cooling next in room temperature, mixing to uniform p-toluenesulfonic acid (Kanto Chemical Co. Inc. (DB 69-074-3802) make, special grade) including 5 parts by weight it made resin composition.

Passing by step which is similar to following Working Example 1, including this resin composition 155g and flake silver plated copper powder 400g which is acquired with Working Example 1, it acquired conductive paste for printing.

## 【0038】

Furthermore, as for proportion of p-toluenesulfonic acid, vis-a-vis conductive powder with 1.3 wt%, as for proportion of epoxy resin and phenolic resin in binder, with epoxy resin 20 weight% and phenolic resin 80 weight%, proportion of conductive powder and binder in conductive paste was conductive powder 80 weight% and binder 20 weight%.

## 【0039】

Passing by step which is next similar to Working Example 1, it could not acquire characteristic where it produces wiring board, as for result which evaluation it does characteristic, as for resistance of per via hole  $336.7\text{ m}\Omega/\text{hole}$  is large, furthermore variation easily it stabilizes.

Because of this, it did not do moist load test or constant temperature constant humidity test of wiring board.

## 【0040】

## [Effects of the Invention]

conductive paste which is stated in Claim 1 under electrical conductivity, migration resistance, heat and humidity and

で長時間電界を印加した後の導体の抵抗変化率に優れる。

請求項 2、3、4 及び 5 記載の導電ペーストは、請求項 1 記載の導電ペーストのうち、特に導電性の向上効果に優れる。

請求項 6 記載の方法により得られる導電ペーストは、導電性、耐マイグレーション性、高温多湿下及び高温多湿下で長時間電界を印加した後の導体の抵抗変化率に優れる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

表面の銅箔をエッチングして除去した紙フェノール銅張り積層板のスルーホールに導電ペーストを充填すると共にスルーホール間を印刷した状態を示す平面図である。

#### 【符号の説明】

1

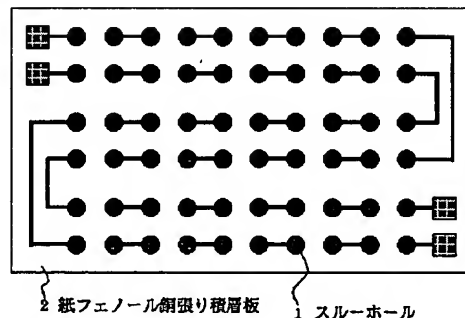
スルーホール

2

紙フェノール銅張り積層板

#### Drawings

##### 【図1】



under the heat and humidity imparting after doing lengthy electric field, is superior in resistance change ratio of the conductor.

conductive paste which is stated in Claim 2, 3, 4 and 5, among conductive paste which are stated in Claim 1, is superior in improved effect of especially electrical conductivity.

conductive paste which is acquired by method which is stated in Claim 6 under electrical conductivity, migration resistance, heat and humidity and under heat and humidity imparting after doing lengthy electric field, is superior in resistance change ratio of conductor.

#### [Brief Explanation of the Drawing(s)]

##### [Figure 1]

etching doing copper foil of surface, as conductive paste it is filled in through hole of paper phenol copper-clad laminated board which it removes it is a top view which shows the state which prints between through hole.

#### [Explanation of Symbols in Drawings]

1

through hole

2

paper phenol copper-clad laminated board

##### [Figure 1]